

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-150741

(43)Date of publication of application : 21.11.1981

(51)Int.CI.

G03C 1/71

G03F 7/10

H05K 3/06

(21)Application number : 55-054359

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP  
<NTT>

(22)Date of filing : 25.04.1980

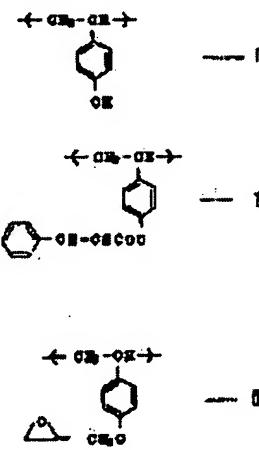
(72)Inventor : TANAKA HARUYORI  
SUGIHARA SHIGEO  
IWAZAWA AKIRA  
ONOSE KATSUHIDE

## (54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a photosensitive resin composition for a printed wiring plate with superior heat resistance and electric insulation by adding a photosensitive resin using polyvinylphenol as the matrix polymer and having specified structural units together with polyimide resin.

**CONSTITUTION:** Polyvinylphenol having structural units represented by formula I is reacted with sinnamic acid chloride to obtain photosensitive resin A contg. structural units represented by formula II as well as structural units represented by formula I. On the other hand, polyvinylphenol is simultaneously reacted with sinnamic acid chloride and epichlorohydrin to obtain photosensitive resin B contg. structural units represented by formulae I, II, III. A coating liq. is then prepared contg. resin A and epoxy resin or contg. polyimide resin as a nonreactive polymer binder soluble in a developing solvent for resin B together with resin A, epoxy resin and resin B. The liq. is applied to a printed wiring plate and used as a photoresist. Thus, a resist pattern with superior heat resistance, insulation, adhesion, etc. is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開  
 昭56-150741

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 G 03 C 1/71  
 G 03 F 7/10  
 H 05 K 3/06

識別記号

厅内整理番号  
 6791-2H  
 7267-2H  
 6465-5F

④公開 昭和56年(1981)11月21日  
 発明の数 2  
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

## ⑪ 感光性樹脂組成物

⑪ 特 願 昭56-54359  
 ⑪ 出 願 昭56(1980)4月25日

⑪ 発明者 田中啓順  
 茨城県那珂郡東海村大字白方字  
 白根162番地日本電信電話公社  
 茨城電気通信研究所内  
 ⑪ 発明者 杉原茂雄  
 茨城県那珂郡東海村大字白方字  
 白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

岩沢晃

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
 白根162番地日本電信電話公社  
 茨城電気通信研究所内

⑪ 発明者 小野瀬勝秀

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
 白根162番地日本電信電話公社  
 茨城電気通信研究所内

⑪ 出願人 日本電信電話公社

⑪ 代理人 弁理士 中本宏

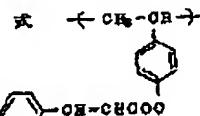
## 明細書

1. 発明の名称 感光性樹脂組成物

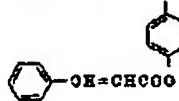
2. 特許請求の範囲

(1) 式  $\leftarrow \text{O}-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow$ 

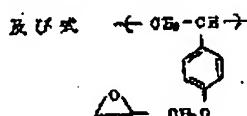
--- (1)



--- (1)

及び式  $\leftarrow \text{O}-\text{CH}=\text{CHCOO} \rightarrow$ 

--- (2)



--- (2)

で表わされる構造単位を有する感光性樹脂及び該感光性樹脂の現像溶剤に可溶性である非反応性高分子結合剤としてのボリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

(2) 式  $\leftarrow \text{O}-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow$ 

--- (3)

で表わされる構造単位を有する感光性樹脂及び該感光性樹脂の現像溶剤に可溶性である非反応性高分子結合剤としてのボリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細本説明

本発明は感光性樹脂組成物に關し、更に詳細には耐熱性、現像耐候性が改善された感光性樹脂組成物に關する。

感光性樹脂は従来、精密加工分野、例えばプリント配線板製造分野においてめつき又はエクランクの為の耐食膜像を形成するために用いられることがよく知られている。最近この様の感

BEST AVAILABLE COPY

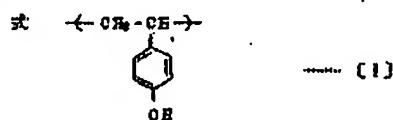
光性樹脂として光吸収性高分子と非反応性高分子結合剤とを組み合せたフィルム形成可能な材料が注目され、光吸収性の感光性樹脂に非反応性高分子結合剤、増感剤、可塑剤、染料等を配合してフィルム状フォトレスコトとして用いられることが知られている。そしてこの種の代表的な感光性樹脂としてはポリビニルアルニールをケイ皮酸でエメチル化したポリビニルアルコール-ケイ皮酸エスチル、アクリル化ポリグリジルアクリレートが、又非反応性高分子結合剤としてはポリステルメタタリレート、ポリアミド等が知られている。そして特にフィルム形成可能な感光性樹脂は耐熱安定性、作業性等が優れ、従来のエクチング用レジストとしての使用はもとより、ソルダマスクのように高密度プリント配線板の絶縁材料として使用されるようになつてきた。更にはスクリーン印刷を用いた厚膜技術に代り、光照射による回路形成によつて高精度、高密度の多層プリント板が得られる光厚膜技術における絶縁材料として使用する動きも見られ

る。

本発明者等はこれらの問題について多角的に検討した結果、感光性樹脂の基体高分子としてポリビニルフェノールを使用することに着目し、以下に述べる本発明を完成するに至つたものである。

すなわち本発明の目的は、エクチング用フォトレスコトとしてのみでなく、プリント配線板の絶縁材料としても使用可能である耐熱性及び電気絶縁性が改善された感光性樹脂組成物を提供することである。

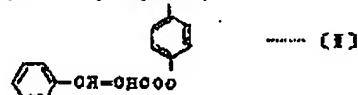
前記目的を達成する本発明の感光性樹脂組成物は



特開昭56-150741(2)  
る。

しかしながら、感光性樹脂組成物をプリント配線板の絶縁材料として使用する場合には、高密度及び現像特性に加えて、基板並びにプリント回路への接着性、はんだ処理時の寸法安定性及び耐熱性並びに高絶縁性が要求されるので、従来の感光性樹脂ではこれらの要求特性を満足することができなかつた。感光性樹脂組成物の耐熱性を高める方法としては感光性樹脂の架橋密度を高めること、又は非反応性高分子結合剤として耐熱性に優れたポリイミド樹脂を使用することが考へられる。しかしながら感光性樹脂の架橋密度を高めるため不飽和二重結合の密度を高くすると光安定性又は熱安定性に問題を生ずる。又一面非反応性高分子結合剤として一般的のポリイミド樹脂の使用は、感光性樹脂との相溶性の悪いこと、ポリイミド樹脂が一般的の有機溶剤に不溶なこと、又ポリイミド樹脂を溶解する特殊な有機溶剤は光照射した感光性樹脂をも溶解しレジストパターンが形成できない等の問

及び式  $\xrightarrow{-CH_2-CH_2-}$

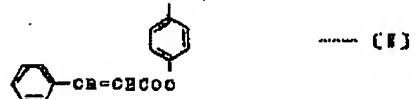


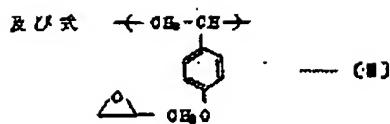
で表わされる構造単位を有する感光性樹脂、エポキシ樹脂及び放感光性樹脂の現像溶剤に可溶である非反応性高分子結合剤としてのポリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物(第一発明)であり、又

式  $\xrightarrow{-CH_2-OH-}$



式  $\xrightarrow{-CH_2-CH-}$





て表わされる構造単位を有する感光性樹脂及び感光性樹脂の現像剤に可溶性である非反応性高分子結合剤としてのポリイミド樹脂を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物(第二発明)である。

第一及び第二発明における感光性樹脂はいずれもポリビニルフェノールから誘導され、第一発明における式【I】及び【II】で表わされる構造単位を有する感光性樹脂はポリビニルフェノールにケイ皮酸又はその反応性誘導体例えばケイ皮酸クロライドを反応させて、鋼塩のフェノール性水酸基の一部をエステル化することにより製造される。又第二発明における式【I】、【II】及び【III】で表わされる構造単位を有する感光性樹脂はポリビニルフェノールのフェノール性水酸基の一部をケイ皮酸又はその反応性誘導体

又香族系のいずれのエポキシ樹脂でもよいが、感光性樹脂との相溶性の面から芳香族系が望ましく、特にビスフェノール型エポキシ樹脂が優れている。誘導体は感光性樹脂とエポキシ樹脂との反応硬化物(前者の水酸基と後者のエポキシ基との光盤比は1である)について、その熱変形温度とニボヤシ樹脂の分子量との関係を示すグラフであり、分子量が小さくなる程熱変形温度は高くなる。しかしながら分子量700以下のエポキシ樹脂は光照射後の現像剤に溶解し易くレジストパターンにピンホールを生ずる傾向があるので分子量約700~1000のエポキシ樹脂が熱可塑性樹脂として望ましい。

第二発明においては感光性樹脂中に含まれる式【II】の構造単位中のクリシジル基が前述した第一発明のエポキシ樹脂と同様に、現像後の熟處理により開環重合して架橋密度を高める。しかしながらエポキシ樹脂を更に添加してもよい。

本発明において使用されるポリイミド樹脂は感光性樹脂の現像剤に可溶であることを表す

特開昭56-150741(3)

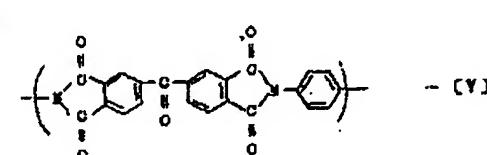
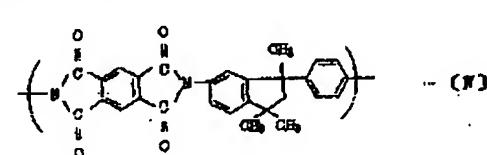
によりエステル化し、かつフェノール性水酸基の数個をエピクロロヒドリンを反応させてクリシジルエーテル化することにより製造される。この反応においてフェノール性水酸基は完全にエステル化又はエーテル化されることはなく、その若干は未反応で残る。エステル化及びエーテル化は同時に行なつてもよく、又別個の工程で行なつてもよい。

本発明の感光性樹脂は非反応性高分子結合剤であるポリイミド樹脂との相溶性が良く、しかもかつて高い精度の現像特徴を有する。そして第一発明においては、感光性樹脂は式【I】の構造単位中にフェノール性水酸基を有し、又熱架橋反応するエポキシ樹脂が配合されるので、感光性樹脂組成物に光照射して、式【II】の構造単位に差いてレジストパターンを形成し、次いで現像後熟處理を施すとエポキシ基の開環重合が生じ架橋密度を高め、又耐熱性を向上することが認められた。

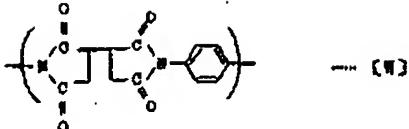
使用されるエポキシ樹脂としては、脂肪族系、

が、感光性樹脂との相溶性が良好であるものが選択される。ポリイミド樹脂はジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヨーメチルビロキシン、ヨータレゾール、シクロヘキサン、タロロホルムに可溶であり、感光性樹脂と共に用する溶剤可溶性の点から選択することもできる。

本発明において使用されるポリイミド樹脂の具体例としては



又は式



で表わされる構造単位を有する各種ポリイミド樹脂が挙げられ、感光性樹脂：ポリイミド樹脂の配合比は一般に6:4~4:6(重量比)である。

本発明の感光性樹脂組成物には、前記成分の外、一般のフォトレジストに配合される各種の添加剤を配合することができます。本発明において使用される増感剤としては、ベンゾイン、エチルアントラキノン、ナフトキノン、ベンゾフェノン、ミヒラーズ・ケトンなど一般に用いられる増感剤が单体又は混合して使用される。その他各種の可塑剤、染料、顔料を加えて、感光性樹脂組成物を種々の用途に適用させることも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物の製造にあたつて

い。

実験例：

1.2のセパラブルフラスコに100gのポリビニルフェノール(丸善石油社製、レジンB)を300mlのメタルエチルケトンに溶解して入れ、ビタジン2.6gを加え、これに50gのケイ皮酸クロライドを4.2gのメタルエチルケトンに溶解した溶液を激しく搅拌しながら速かに添加し、反応系を50°Cに保つたまま4時間搅拌を続けた。次に分液ロート中で反応生成物を熱水で中性に至るまで洗浄することにより感光性樹脂(A)が得られた。

次に下記の配合のドライフィルム状のフォトレジスト(厚さ5.0μm)を作製した。

感光性樹脂(A)	10 部
ポリイミド樹脂(構造[4])	10 部
エポキシ樹脂(シエル社製Epo 1001)	2 部
ジオクチルフェレート	0.2部
ミヒラーズ・ケトン	0.2部
鋼製リテラル板(ガラス板/ポリイミド樹脂)	

特開昭56-150741(4)

は、上述の各成分を共通の溶剤、例えばシクロヘキサンに均一に溶解して、液状組成物とする。この液状組成物をそのままフォトレジストとして基板上に施布してフォトレジスト層を形成してもよいが、この液状組成物を可挠性の支持体フィルム、例えばポリエチルフィルム上に施布、乾燥し、次にその上にポリエチレンカバーシートを設けサンドイッチ構造のドライフィルムとする。その使用に当てはレジストパターンを形成しようとする基板上にポリエチレンシートをはがしたフィルムをホットロールラミネーターでラミネートし、露光後はポリエチルフィルムをはがして、有機溶剤で現像する。

現像剤としては、不活性であること及び光架橋した感光性樹脂及びそれに包蔵されたエポキシ樹脂並びにポリイミド樹脂を溶解しないことを挙げ、その具体的としてはシクロヘキサン又はクレゾールが挙げられる。

次に本発明を実施例について説明するが、本発明はこれによりなら限定されるものではな

い。

実験例：

1.2のセパラブルフラスコに100gのポリビニルフェノール(丸善石油社製、レジンB)を300mlのメタルエチルケトンに溶解して入れ、ビタジン2.6gを加え、これに50gのケイ皮酸クロライドを4.2gのメタルエチルケトンに溶解した溶液を激しく搅拌しながら速かに添加し、反応系を50°Cに保つたまま4時間搅拌を続けた。次に分液ロート中で反応生成物を熱水で中性に至るまで洗浄することにより感光性樹脂(A)が得られた。

次に下記の配合のドライフィルム状のフォトレジスト(厚さ5.0μm)を作製した。

感光性樹脂(A) 10 部  
ポリイミド樹脂(構造[4]) 10 部  
エポキシ樹脂(シエル社製Epo 1001) 2 部  
ジオクチルフェレート 0.2部  
ミヒラーズ・ケトン 0.2部  
鋼製リテラル板(ガラス板/ポリイミド樹脂)

上記配合フォトレジストを塗布し、ステップタブレットB2(コダクタ社製)を通り、3坪超高圧水銀灯の紫外光を3分間照射し、シクロヘキサンで現像することによりステップタブレット5段までのレジストパターンが得られた。このレジストパターンのガラス転移点(Tg)は8.4°Cであるが、次に190°Cで1時間熱処理することによりTgが135°Cのレジストパターンに変化した。このレジストは耐熱性ばかりでなく、1000回以上の高屈折性及び優れた接着性を示した。

実験例2

ポリビニルフェノール(丸善石油社製レジン)100gとケイ皮酸クロライド30gとエピクロルヒドリン30gとを実験例1と同様にして反応させることにより感光性樹脂樹脂を得た。次に下記配合のドライフィルム状フォトレジスト(厚さ5.0μm)を作製した。

感光性樹脂(B)	10 部
ポリイミド樹脂(構造[4])	10 部

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

ジオクサルフタレート 0.2部  
 メヒラーズ・ケトン 0.2部  
 このドライフィルムを使用して実施例1と同様にして耐熱性、高絶縁性、接着性に優れたレジストパターンを得た。ステップチップの硬化段数は4段であり、180℃で1時間熱処理することにより38が150℃のパターンが得られた。

以上の説明から明らかかのように、本発明の感光性樹脂組成物はポリビニルフェノール-ケイ皮膜エステルを感光性樹脂として用いることによりポリイミド樹脂との相溶性を高め又熱処理によりそのフェノール性水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基とを反応させて架橋密度を高めてその耐熱性及び臨界絶縁性を向上する効果を達成したので、プリント印刷用組の絶縁材料として、耐熱性、接着性、寸法安定性の特性を十分に満足することができる利点がある。

## 4 図面の簡単な説明

図面は本発明の感光性樹脂とエポキシ樹

特開昭56-150741(5)

脂との反応硬化物について、エポキシ樹脂の分子量と硬化物の熱変形温度の関係を示したグラフである。

特許出願人 日本電信電話公社  
 代理人 中本 宏

